

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale
10 mai 2001 (10.05.2001)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 01/32558 A1**

(51) Classification internationale des brevets⁷: C01B 37/00, 37/02, 33/38

(74) Mandataires: JACOBSON, Claude etc.; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/03060

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international:

2 novembre 2000 (02.11.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse-Le-Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): CHANE-CHING, Jean-Yves [FR/FR]; 15, rue Suzanne, F-95600 Eaubonne (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MESOSTRUCTURED MATERIAL INCORPORATING PARTICLES OF NANOMETRIC DIMENSIONS

(54) Titre: MATERIAU MESOSTRUCTURE INTEGRANT DES PARTICULES DE DIMENSION NANOMETRIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a heat-stable ordered mesoporous or mesostructured material, comprising a mineral phase wherein are dispersed particles of nanometric dimension at least partly crystalline, the global crystallinity index of said mesostructured or ordered mesoporous material being less than 10 % in volume. The invention also concerns a method for obtaining such a material.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un matériau mésoporeux ordonné ou mésostucturé, thermiquement stable, comprenant une phase minérale au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimension nanométrique au moins partiellement cristallines, le taux de cristallinité global dudit matériau mésostucturé ou mésoporeux ordonné étant au moins de 10% en volume. L'invention concerne également un procédé d'obtention d'un tel matériau.

WO 01/32558 A1

MATERIAU MESOSTRUCTURE INTEGRANT DES PARTICULES
DE DIMENSION NANOMETRIQUE

La présente invention concerne un matériau mésoporeux ordonné
5 ou mésostructuré, et thermiquement stable.

Au sens strict du terme, les matériaux dits mésoporeux sont des solides présentant, au sein de leur structure, des pores possédant une taille intermédiaire entre celle des micropores des matériaux de type zéolites et celle
10 des pores macroscopiques.

Plus précisément, l'expression "matériau mésoporeux" désigne à l'origine un matériau qui comporte spécifiquement des pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm, désignés par le terme de "mésopores". Typiquement, ces composés sont des composés de type silices amorphes ou
15 paracristallines dans lesquelles les pores sont généralement distribués de façon aléatoire, avec une distribution très large de la taille des pores.

En ce qui concerne la description de tels matériaux, on pourra notamment se reporter à *Science*, vol. 220, pp. 365-371 (1983) ou encore au *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 1, vol. 81, pp. 545-548 (1985).

D'autre part, les matériaux dits "structurés" sont quant à eux des matériaux présentant une structure organisée, et caractérisés de façon plus précise par le fait qu'ils présentent au moins un pic de diffusion dans un diagramme de diffusion de rayonnement de type diffusion par des rayons X ou
25 par des neutrons. De tels diagrammes de diffusion ainsi que leur mode d'obtention sont notamment décrits dans *Small Angle X-Rays Scattering* (Glatter et Kratky – Academic Press London – 1982).

Le pic de diffusion observé dans ce type de diagramme peut être associé à une distance de répétition caractéristique du matériau considéré, qui sera désignée dans la suite de la présente description par le terme de "période spatiale de répétition" du système structuré.

Sur la base de ces définitions, on entend par "matériau mésostructuré" un matériau structuré possédant une période spatiale de répétition comprise entre 2 et 50 nm.

Les matériaux mésoporeux ordonnés constituent quant à eux un cas particulier de matériaux mésostructurés. Il s'agit en fait de matériaux mésoporeux qui présentent un agencement spatial organisé des mésopores présents dans leur structure, et qui de ce fait possèdent effectivement une période spatiale de répétition associée à l'apparition d'un pic dans un diagramme de diffusion.

La famille des matériaux de dénomination générique "M41S", notamment décrite par Kresge et al. dans *Nature*, vol. 359, pp. 710-712 (1992) ou par Q. Huo et al. dans *Nature*, vol. 368, pp. 317-321 (1994) constitue l'exemple le plus connu de matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés : il s'agit de silices ou d'aluminosilicates dont la structure est formée de canaux bi- ou tridimensionnels ordonnés selon un agencement hexagonal (MCM-41) ou cubique (MCM-48), ou encore qui possèdent une structure vésiculaire ou lamellaire (MCM-50).

Il est à noter que, bien qu'ils soient constitués d'une structure présentant des canaux et non des mésopores, les composés dits MCM-41 et MCM-48 sont généralement décrits dans la littérature comme étant des matériaux mésoporeux ordonnés. Fengxi Chen et al., par exemple, décrivent en effet ,dans *Chemical Materials*, vol. 9, No 12, p. 2685 (1997), les canaux présents au sein de ces structures comme des "mésopores bi- ou tridimensionnels".

En revanche, les matériaux de structure vésiculaire ou lamellaire de type MCM-50, ne sauraient quant à eux être assimilés à des structures mésoporeuses, dans la mesure où leurs parties poreuses ne peuvent être considérées comme des mésopores. Elles seront donc désignées uniquement par le terme de matériaux mésostructurés dans la suite de la description.

30

Les matériaux mésostructurés et mésoporeux ordonnés du type des M41S sont généralement obtenus par un procédé dit de "texturation par

cristaux liquides", usuellement désigné par les initiales "LCT" correspondant à l'expression anglaise "*Liquid Crystal Templating*". Ce procédé "LCT" consiste à former une matrice minérale telle qu'un gel de silice ou d'aluminosilicate en présence de composés amphiphiles de type tensioactifs.

5 Le terme "texturation par cristaux liquide" vient du fait qu'on peut considérer schématiquement que la structure de cristal liquide initialement adoptée par les molécules de tensioactif imprime à la matrice minérale sa forme finale.

Ainsi, on peut considérer qu'au sein de la structure cristal liquide,
10 les précurseurs minéraux se localisent sur les parties hydrophiles des composés amphiphiles avant de se condenser entre eux, ce qui confère à la matrice minérale obtenue *in fine* un agencement spatial calqué sur celui du cristal liquide. Par élimination du tensioactif, notamment par traitement thermique ou entraînement par un solvant, on obtient un matériau
15 mésostructuré ou mésoporeux ordonné, qui constitue l'empreinte de la structure cristal liquide initiale.

Beck et al. dans le *Journal of American Chemical Society*, vol. 114, p. 10834 (1992) expliquent ainsi la structure en nid d'abeille de MCM-41 par l'organisation initiale des molécules de tensioactif sous forme d'une phase cristal liquide de type hexagonale.
20

Il semble cependant, comme l'ont montré Davis et al. dans *Microporous Materials*, vol. 2, p. 27 (1993), que le mécanisme mis en jeu est un peu plus complexe. Il passe en fait dans un premier temps par la formation d'espèces composites constituées de micelles recouvertes de précurseurs minéraux qui s'organisent, dans une seconde étape, en un réseau hexagonal, cubique ou lamellaire. Il n'en reste pas moins cependant que l'agencement final de la matrice minérale obtenue est bien régi par la forme initiale des micelles formées par les molécules amphiphiles utilisées, ce qui justifie la dénomination "LCT" et le fait qu'on emploie généralement le terme "agent texturant" pour désigner les composés amphiphiles de type tensioactif mis en œuvre lors de ce processus.
25
30

Compte tenu de leur haute surface spécifique et de leur structure particulière, les matériaux mésostructurés ou mésoporeux ordonnés ainsi obtenus présentent un très grand intérêt, notamment dans le domaine de la catalyse, de la chimie d'absorption ou de la séparation membranaire.

5 Néanmoins, de façon à les adapter au mieux à ces différentes applications, on a rapidement cherché à les modifier de façon à accroître leur stabilité, notamment leur stabilité thermique, et à améliorer leur efficacité dans ces différents domaines.

10 En jouant sur la nature du système texturant mis en œuvre, on a observé une modification de la structure de la matrice minérale obtenue. Les travaux de Tanev et al., entre autres, ont par exemple mis en évidence le fait que la taille des pores dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe des composés amphiphiles utilisés (*Science*, vol. 267, pp. 865-867, 1995). Mais ils 15 ont surtout montré que le passage d'un tensioactif ionique à un agent texturant non chargé mène à un processus dit de "texturation neutre". Ce processus induit une augmentation notable de l'épaisseur des parois des mésostuctures, ce qui conduit notamment à une amélioration de la stabilité du composé obtenu.

20 Cependant, de façon à obtenir des matériaux mésostructurés réellement intéressants, la maîtrise de ces seuls paramètres structurels n'est pas suffisante.

En effet, le développement industriel des matériaux mésostructurés est actuellement conditionné par d'autres impératifs concernant 25 la constitution même de la matrice minérale, et notamment son degré de cristallinité et sa nature chimique.

Or, les matériaux mésostructurés sont généralement constitués d'une matrice minérale amorphe ou paracrystalline, de type silice, aluminosilicate ou alumine, et une amélioration du degré de cristallinité de ces 30 composés n'a pas été décrite. De plus, les tentatives effectuées pour obtenir des matériaux mésoporeux à base de constituants différents, comme les sels de niobium ne mènent *a priori* qu'à des composés de faible stabilité, ce qui interdit leur utilisation à l'échelle industrielle.

Une structure mésoporeuse ordonnée suffisamment stable ne peut donc être actuellement obtenue qu'en mettant en œuvre un nombre restreint de composés chimiques, de type silice et/ou alumine. De ce fait, l'intégration dans une structure mésoporeuse ordonnée de composés chimiques capables d'induire des propriétés spécifiques ne peut pas être réalisée dans bien des cas.

La présente invention fournit une solution à ce problème technique.

La présente invention a en effet pour but de fournir des matériaux mésostructurés, ou possédant une structure mésoporeuse ordonnée, ce qui leur confère notamment une surface spécifique élevée.

D'autre part, un deuxième but de l'invention est de fournir des matériaux mésostructurés qui présentent, en plus d'un ordre au niveau de l'agencement de leurs pores, un degré de cristallinité propre des parois de la structure important.

Enfin, un autre but de l'invention est d'intégrer, au sein de la matrice d'une structure mésoporeuse, des composés chimiques possédants des propriétés intrinsèques particulières, capables d'induire des propriétés spécifiques, mais sans pour autant affecter la stabilité de la structure obtenue.

La présente invention a plus précisément pour objet un matériau mésoporeux ordonné, ou mésostructuré, thermiquement stable, comprenant une phase minérale au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimension nanométrique au moins partiellement cristallines, le taux de cristallinité global dudit matériau mésostructuré ou mésoporeux ordonné étant au moins de 10% en volume.

Avantageusement, les matériaux mésoporeux ordonnés ou mésostructurés de la présente invention sont des solides présentant au moins localement une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi :

- les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle P6mm, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
- 5 - les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires.

En ce qui concerne la définition de ces différentes symétries et structures, on pourra se référer par exemple à *Chemical Materials*, vol. 9, No 12, pp. 2685-2686 (1997) ou encore à *Nature*, vol. 398, pp.223-226 (1999).

10

Selon l'invention, un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré est considéré comme thermiquement stable dans la mesure où sa mésostructure est conservée jusqu'à une température d'au moins 500°C et pouvant aller jusqu'à 700°C, voire jusqu'à 800°C et dans certains cas jusqu'à 15 une température supérieure à 800°C.

20

A ce sujet, il est à noter que l'exposition de structures mésostructurées ou mésoporeuses ordonnées à des températures élevées mène généralement à une fragilisation de ces matériaux, notamment du fait de la diminution de l'épaisseur des parois de leur mésostructure, ce qui peut mener à un effondrement de ladite structure.

La présente invention permet, de façon surprenante de fournir des composés très stables en température.

25

Par "particules de dimension nanométrique", on entend, au sens de la présente invention, des particules de morphologie sphérique ou anisotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

30

De façon particulière, le terme "particules de dimension nanométrique" peut également désigner selon l'invention des particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, à la condition que, pour au moins 50% de la population de ces particules, le diamètre transversal moyen est

compris entre 1 et 10 nm et la longueur ne dépasse pas 100 nm, avec une répartition granulométrique de ces particules de préférence monodisperse.

Les particules de dimension nanométrique mises en œuvre selon la présente invention sont des particules au moins partiellement cristallines, c'est-à-dire qu'elles présentent un taux de cristallinité allant de 30 à 100 % en volume. L'introduction de ces particules partiellement cristallisées au sein de la phase minérale permet de conférer aux matériaux mésostucturés de l'invention, en plus d'un agencement ordonné de leur réseau de pores, un taux de cristallinité global au moins égal à 10% en volume, et préférentiellement supérieur à 30% en volume.

Par "taux de cristallinité global" au sens de l'invention, on entend le taux de cristallinité des parois de la structure, qui prend globalement en compte à la fois la cristallinité éventuelle de la phase minérale liante et la cristallinité des particules de dimension nanométrique incluses dans cette phase liante. Il est donc à noter que la notion de cristallinité du matériau au sens de l'invention concerne spécifiquement la cristallinité propre des parois du matériau est qu'elle est de ce fait notamment à distinguer de l'ordre présenté à un niveau plus macroscopique par le réseau de pores de la structure mésoporeuse.

20

De façon préférentielle, les particules de dimension nanométrique intégrées dans la phase minérale liante des matériaux de l'invention sont des particules à base d'un ou de plusieurs oxyde(s), hydroxyde(s) ou oxyhydroxyde(s) d'un métal ou de métaux choisi(s) parmi le cérium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'yttrium, les lanthanides ou les métaux de transitions tels que par exemple le fer, le chrome, le vanadium, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, ou le zinc.

Par lanthanide, on entend un métal dont le numéro atomique est compris, de façon inclusive, entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium).

30

Avantageusement, ces particules de dimension nanométrique sont des particules à base d'au moins un composé choisi parmi l'oxyde de cérium CeO₂, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de titane TiO₂, l'alumine Al₂O₃,

l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH), l'oxyde de lanthane La₂O₃, ou l'oxyde de fer Fe₃O₄.

Ces particules de dimension nanométriques sont bien connues de l'homme du métier et leurs modes d'obtention ont été largement décrites dans l'art antérieur. Ainsi, des particules d'oxyde de cérium utiles selon l'invention peuvent être par exemple des particules du type de celles observées par exemple dans les dispersions colloïdales (sols de cérium) décrites notamment dans les demandes de brevets FR 2 416 867, EP 0 206 906 ou EP 208 580. En ce qui concerne les particules d'oxyde de zircone, on pourra notamment se référer au *Journal of Gel Science Technology*, vol. 1, p. 223 (1994). On peut également citer l'article de Chemical Materials, vol. 10, pp. 3217-3223 (1998), en ce qui concerne les particules nanométriques d'oxyde de titane.

La phase minérale du matériau mésostruituré de la présente invention intégrant les particules de dimension nanométriques définies précédemment constitue quant à elle une phase minérale, amorphe à partiellement cristalline, constituée de façon préférentielle de silice, d'alumine, ou de silicate d'un ou de plusieurs métaux.

Quelle que soit sa nature exacte, il est à souligner que, dans le matériau de l'invention, la phase minérale joue spécifiquement un rôle de liant entre les particules de dimension nanométrique. En d'autres termes, les particules de dimensions nanométriques présentes dans le matériau sont spécifiquement localisées au sein de cette phase liante, c'est à dire au sein des parois de la structure mésoporeuse. En particulier, il est donc à souligner que les matériaux selon l'invention sont notamment à distinguer de matériaux mésoporeux incluant des particules dans l'espace interne de leurs pores.

De plus, il est à noter que, de façon préférentielle, la nature chimique de cette phase minérale liante est différente de celle des particules qu'elle contient.

En outre, on préfère souvent qu'une partie au moins des particules intégrées dans la phase minérale liante soit en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne du matériau. En d'autres termes, le matériau selon l'invention est préférablement un matériau où la phase minérale

joue effectivement un rôle de liant inter-particulaire, mais n'englobe pas totalement les particules de dimension nanométrique qu'elle contient.

La présence au sein de la matrice minérale de ces particules au moins partiellement cristallines présente le double avantage d'améliorer d'une part le degré de cristallinité globale du matériau et de conférer d'autre part au matériau des propriétés spécifiques, notamment des propriétés mécaniques, catalytiques, photocatalytiques, des propriétés d'adsorption, de conduction thermique ou encore de conduction électronique, dues à la présence de l'oxyde, de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde métallique.

Il est important de considérer le rôle primordial de consolidation inter-particulaire de la phase minérale. En effet, de façon à favoriser la formation d'une structure où les particules sont partiellement mises à nu, on serait tenté *a priori* de diminuer fortement le rapport phase minérale liante/particules. Or, il apparaît que la stabilité de la structure n'est généralement pas assurée lorsque le rapport molaire matrice minérale/particules se situe en deçà de la proportion de 20:80.

De ce fait, le rapport molaire matrice minérale/particule de dimension nanométrique est avantageusement compris dans les matériaux selon l'invention entre 20:80 et 99,5:0,5, et avantageusement entre 40:60 et 95:5. De façon encore plus préférée, ce rapport molaire est compris entre 40:60 et 92:8.

Selon l'invention, l'épaisseur globale des parois de la structure mésoporeuse, qui intègrent les particules de dimension nanométrique, est préférentiellement comprise entre 3 et 12 nm.

D'autre part, les matériaux de l'invention présentent une surface spécifique élevée, comprise préférentiellement entre 400 et 1500 m²/g.

Dans le cas d'une structure mésoporeuse ordonnée, le diamètre des pores est généralement compris entre 2 et 8 nm. Toutefois, ce diamètre peut être encore augmenté, notamment par l'emploi de solvants, par des techniques connues de l'état de la technique

Selon un second aspect, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau mésoporeux organisé partiellement cristallisé comprenant une phase minérale au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimension nanométrique. Ce procédé est caractérisé en ce 5 qu'il comprend les étapes consistant à :

- (1) former un milieu initial comprenant un agent texturant ;
- (2) ajouter audit milieu une dispersion colloïdale de particules de dimension nanométrique ;
- 10 (3) former, par ajout d'un précurseur minéral dans le milieu, une phase minérale présentant une mésostructure organisée, ladite phase minérale intégrant, au sein des parois de cette structure, lesdites particules de dimension nanométrique; et
- (4) éliminer l'agent structurant.

15 Le milieu initial formé lors de l'étape (1) est préférentiellement un milieu aqueux, mais il peut également s'agir d'un milieu hydro-alcoolique, et de préférence dans ce cas d'un milieu eau/éthanol, ou encore d'un milieu non aqueux, et, le cas échéant, avantageusement d'un milieu chloroforme ou tétrahydrofurane.

20 Rappelons que, l'agent texturant présent dans ce milieu initial est un composé amphiphile de type tensioactif, notamment un copolymère. La caractéristique essentielle de ce composé est qu'il est susceptible de former des micelles dans le milieu réactionnel, de façon à mener, par mise en œuvre 25 du mécanisme de texturation "LCT" défini précédemment, à la formation, lors de l'étape (3) ultérieure, d'une matrice minérale possédant une mésostructure organisée.

Cependant, de façon à mettre en œuvre un processus de texturation neutre qui présente l'avantage de conduire, comme il a été souligné

précédemment, à une augmentation de l'épaisseur des parois obtenues et donc à une amélioration de la stabilité de la structure finale, l'agent texturant utilisé dans le procédé selon l'invention est de façon préférentielle un composé non chargé dans les conditions de mise en œuvre du procédé.

5

De façon préférentielle mais non limitative, le pH du milieu initial est inférieur à 4.

Quoique tous les composés amphiphiles non chargés dans ces
10 conditions de pH puissent être mis en œuvre comme agents texturants dans le procédé de l'invention, on préfère utiliser certains types particuliers de composés. A titre indicatif et non limitatif, on citera les composés amphiphiles suivants :

15 • dans le cas d'un procédé conduit en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, l'agent texturant utilisé est préférentiellement un tensioactif non ionique de type copolymère séquencé, et plus préférentiellement un copolymère tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) dit PEO-PPO-PEO ou $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z$, du type de ceux décrits
20 notamment par Zhao et al. dans le *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, pp. 6024-6036 (1998), et commercialisés sous le nom de marque générique de Pluronic® par BASF. Avantageusement, on peut également mettre en œuvre des tensioactifs non ioniques tels que les poly(oxyde d'éthylène) greffés $(EO)_x C_y$ commercialisés par Aldrich sous les noms de marques Brij® ou Tween®, ou encore des tensioactifs non ioniques à tête sorbitane du type de ceux commercialisés par Fluka sous le nom de marque Span®.

30 • en ce qui concerne le cas d'un procédé conduit en milieu non aqueux, et en particulier dans le cas d'un milieu tétrahydrofurane, l'agent texturant est avantageusement un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène) du type de celui décrit notamment dans *Science*, vol. 278, p. 1795 (1997).

La dispersion colloïdale introduite lors de l'étape (2) du procédé de l'invention est de préférence une suspension stable comprenant des particules colloïdales dont le diamètre hydrodynamique d'au moins 50% de la population est préférentiellement compris entre 1 et 15 nm, avec une répartition granulométrique préférentiellement monodisperse de ces particules colloïdales.

Avantageusement, les particules colloïdales mises en œuvre sont des particules à base d'un ou de plusieurs oxyde(s), hydroxyde(s) ou oxyhydroxyde(s) d'un métal ou de métaux choisi(s) parmi le cérium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'yttrium, les métaux de transition et les lanthanides, et avantageusement à base d'au moins un composé choisis parmi l'oxyde de cérium CeO₂, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de titane TiO₂, l'alumine Al₂O₃, l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH), l'oxyde de lanthane Ln₂O₃, ou l'oxyde de fer Fe₃O₄.

Ces suspensions colloïdales stables sont du type de celles décrites notamment dans les brevets EP 206 906 et EP 208 580, ou encore dans Chemical Materials, vol. 10, pp. 3217-3223 (1998). Ces suspensions peuvent également être obtenues notamment par traitement acide, lavage ou dispersion de poudres ultrafines obtenues par exemple par des procédés de synthèse à haute température du type des combustions de chlorures métalliques dans une flamme connues de l'homme du métier.

De façon préférentielle, la concentration en particules dans les suspensions utilisées selon l'invention est supérieure à 1M.

Il est de plus à noter qu'en fonction du milieu mis en œuvre, on peut éventuellement modifier la surface des particules de dimension nanométrique utilisées, de façon à stabiliser la dispersion et éviter la flocculation de la suspension colloïdale introduite dans le milieu initial. Cette stabilisation peut notamment être réalisée par un traitement acide.

Le précurseur minéral mis en œuvre dans l'étape (3) du procédé de l'invention dépend de la phase minérale que l'on souhaite former pour assurer la liaison inter-particulaire au sein du matériau final.

Avantageusement, la phase minérale liante formée suite à l'ajout du précurseur minéral de l'étape (3) est constituée de silice, d'alumine ou d'aluminosilicate.

Dans le cas de la formation d'une phase minérale liante de silice, le précurseur minéral mis en œuvre peut être notamment un composé de type silicate ou alcoxyde et notamment un silicate de sodium ou un alcoxyde de silicium. Dans ce cas, on ajoute généralement au milieu initial un catalyseur de condensation sous forme d'un acide fort de type acide chlorhydrique

Dans le cas de la formation d'une phase minérale de type alumine ou aluminosilicate, on met préférentiellement en œuvre un composé de type alcoxyde.

Par ailleurs, il est à noter que, dans le cas le plus général, le procédé est avantageusement conduit à température ambiante ou à une température supérieure à la température ambiante, de préférence à une température comprise entre 20°C et 90°C, et de façon particulièrement préférée entre 20°C et 35°C. Il est des compétences de l'homme du métier d'adapter ce paramètre de température en fonction de la nature de l'agent texturant utilisé et de l'agencement spatial du matériau mésoporeux ordonné qu'il souhaite obtenir, en fonction du diagramme de phase présenté par l'agent structurant mis en œuvre.

En pratique, l'étape (3) d'addition du précurseur minéral est généralement suivie d'un stade de mûrissement dont la durée peut varier entre 5 minutes et 3 jours et est préféablement de l'ordre de quelques heures. Cette étape de mûrissement est avantageusement conduite à une température comprise entre 20°C et 90°C.

A l'issue de cette éventuelle étape de mûrissement, on obtient un solide mésostructuré dont les parties poreuses sont occupées par des molécules d'agent texturant. Le matériau obtenu peut éventuellement être soumis à une étape de lavage par un solvant, notamment par de l'eau ou par un solvant organique, et/ou à une étape de séchage.

De façon à obtenir un matériau de mésostructure poreuse, le solide ainsi obtenu est ensuite soumis à l'étape (4) d'élimination de l'agent texturant.

Cette étape peut être notamment réalisée par un traitement 5 thermique. Dans ce cas, le traitement thermique est avantageusement réalisé suivant un profil de montée en température compris entre 0,2°C par minute et 3°C par minute, et de préférence suivant un profil de montée en température compris entre 0,5°C par minute et 2°C par minute, de façon à ne pas dégrader le matériau. Cette montée en température est généralement réalisée jusqu'à 10 une température permettant l'élimination de l'agent texturant, de préférence jusqu'à une température de 500°C.

D'autre part, l'élimination du solvant peut également être réalisée par entraînement par un solvant. Il est à noter que l'entraînement par un solvant est facilité par le fait qu'on met en œuvre de façon préférentielle un composé 15 amphiphile non chargé, ce qui induit une interaction agent texturant-matrice suffisamment faible pour permettre ce type d'élimination.

Avantageusement, le solide obtenu à l'issue de ces différentes étapes peut en outre être soumis à un traitement thermique supplémentaire, et 20 notamment à une calcination. Le but de ce traitement thermique supplémentaire éventuel est d'augmenter la cristallinité du matériau obtenu.

Cependant, il est connu de l'état de la technique qu'un tel traitement thermique d'un matériau mésostructuré induit d'une part une consolidation mécanique locale des parois du matériau mais également, en 25 contrepartie, une diminution de l'épaisseur de ces parois, ce qui induit généralement une fragilisation globale de la mésostructure obtenue.

En fonction des compositions de la phase minérale liante et des particules de dimension nanométrique mises en œuvre, il est des compétences de l'homme du métier d'adapter le traitement thermique auquel est soumis le 30 matériau de façon à parvenir à une augmentation de la cristallinité du matériau, sans pour autant nuire à sa stabilité finale.

Toutefois, il est à noter que cette augmentation de la cristallinité par traitement thermique sans fragilisation excessive du matériau est beaucoup

plus facile à réaliser dans le cas des matériaux mésostructurés de la présente invention que dans le cas des matériaux mésostructurés très peu stables décrits par ailleurs dans l'art antérieur.

En effet, le procédé particulier mis en œuvre dans la présente invention, ainsi que l'utilisation spécifique de particules au moins partiellement cristallisées dans l'élaboration des matériaux de l'invention conduit, à l'issu de l'étape d'élimination de l'agent texturant, à des matériaux mésostructurés possédant des parois d'épaisseurs beaucoup plus importantes que dans le cas des mésostuctures classiques. De fait, la présente invention permet d'obtenir des matériaux mésostructurés extrêmement stables qui, même après traitement thermique, présentent des épaisseurs de parois minérales élevées, généralement comprises entre 3 et 12 nm.

De plus, du fait de la mise en œuvre de particules au moins partiellement cristallisées et de la possibilité d'augmenter encore la cristallinité du matériau par traitement thermique, on peut même parvenir à réaliser selon le procédé de la présente invention des matériaux présentant dans certains cas un taux de cristallinité d'au moins 90%.

Par ailleurs, il est à noter que, dans le cas où les particules et la phase minérale liante qui les contient sont de nature chimique différente, il peut se produire une réaction entre les deux espèces chimiques en présence, lors de l'étape éventuelle de traitement thermique. Cette réaction a pour conséquence une modification de la nature chimique de la phase minérale. Ainsi, dans le cas d'un matériau comportant par exemple, avant calcination, des particules d'un oxyde métallique autre que le silicium dans une phase minérale de type silice, le traitement thermique peut conduire dans certains cas à la formation d'un silicate métallique au sein de la phase minérale.

Enfin, il reste encore à préciser que, dans certains cas, il peut arriver que les particules de dimension nanométrique obtenues soient totalement recouvertes par la matrice minérale. Si on souhaite que, dans le matériau final, les particules ne soient pas totalement englobées par la matrice,

le matériau obtenu peut en outre être soumis à une attaque chimique partielle de la phase minérale, notamment par des composés alcalins de type NH₄OH ou NaOH ou encore par l'acide fluorhydrique. Dans ce cas, il est des compétences de l'homme de l'art d'ajuster la concentration en ions hydroxydes ou fluorures ainsi que la durée du traitement de façon à maîtriser la dissolution de la phase minérale. Dans ces conditions, le post-traitement permet de mettre à nu au moins une partie des particules intégrées au matériau, sans pour cela fragiliser la structure du matériau final.

10 Compte tenu de leurs caractéristiques, les matériaux de l'invention peuvent être utilisés dans de nombreux domaines d'application, et en particulier dans les domaines de la catalyse, de la chimie d'absorption, ou encore de la séparation membranaire.

15 Les différents avantages de la présente invention apparaîtront encore plus explicitement à la lumière des exemples de mise en œuvre de l'invention qui suivent et des figures 1, 2 et 3 incluses en annexe.

La figure 1 est une photographie obtenue en microscopie 20 électronique à transmission sur un échantillon d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 80 : 20 et soumis à ultramicrotomie (Grossissement : x 104 000).

La figure 2 est une photographie obtenue en microscopie 25 électronique à transmission sur un autre échantillon d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium également caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 80 : 20 et soumis à ultramicrotomie (Grossissement : x 180 000).

30 La figure 3 est une photographie obtenue en microscopie électronique à transmission sur un échantillon d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 80 : 20 et soumis à ultramicrotomie (Grossissement : x 140 000).

Les exemples 1 à 3 exposés ci-après concernent la préparation de composés mésostructurés selon l'invention, constitués de particules de dimension nanométrique d'oxyde de cérium CeO₂ intégrées dans une phase minérale liante de silice et ne varient l'une par rapport à l'autre que par le rapport molaire silice/oxyde de cérium du composé obtenu. L'exemple 4 concerne quant à lui la préparation d'un composé mesostructuré selon l'invention comprenant des particules anisotropes à base d'AlOOH dispersées au sein d'une matrice liante de silice.

10

Exemple 1 : Préparation d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 90 : 10

15

Etape 1 : Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse (D)

On a obtenu une dispersion aqueuse de colloïdes cristallisés d'oxyde de cérium CeO₂ de diamètre d'environ 5 nm à l'aide des étapes suivantes :

20

- on a d'abord préparé un précipité de CeO₂ suivant le procédé de thermo-hydrolyse à 100°C de solutions de nitrate cérique partiellement neutralisées décrit dans la demande de brevet EP 208580.

25

- on a ensuite redispersé 250 g de ce précipité de thermohydrolyse à 68,6% en CeO₂ dans 200 g eau déminéralisée, puis on a laissé reposer une nuit à température ambiante

30

- On a centrifugé à 4500 tours par minute durant 15 minutes, puis on a lavé et concentré la partie surnageante par ultrafiltration sur une membrane de 3 KD.

La concentration de la dispersion colloïdale ainsi obtenue est de 43% en poids ou 4,15 M en CeO₂.

5 **Etape 2 : Préparation du composé mésosstructuré SiO₂/CeO₂**

(1) Dans un réacteur, à température ambiante, on a additionné 2 g de Pluronics P123 (copolymère POE₍₂₀₎-PPO₍₇₀₎-POE₍₂₀₎) en provenance de la société BASF et 58,1 g d'eau déminéralisée. On a ensuite ajouté 16,9 g d'une solution d'HCl à 2 moles / litre. Le mélange a été mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté téflonné. Le milieu ainsi obtenu a été maintenu à 37°C.

10

(2) On a additionné sous agitation et de manière instantanée 0,79 g de la dispersion colloïdale (D) précédemment préparée.

15

(3) 3,83 g de TEOS (tétra-éthyl ortho-silicate , MW= 208 g) ont ensuite été additionnés à débit constant en une heure à l'aide d'une pompe (pousse-seringue KDS).

20

Le rapport molaire (SiO₂/CeO₂) introduit est de 90:10

25 L'ensemble réactionnel a été mis sous agitation à température de 37°C pendant 20 heures. On a ensuite transféré la dispersion obtenue dans une enceinte fermée, puis on l'a mise à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

30 Le produit solide a été récupéré par centrifugation à 4500 tours par minute, puis lavé par un volume d'eau déminéralisée équivalent au volume initial de l'ensemble réactionnel.

Après séparation par centrifugation, le produit solide a été mis à sécher à température ambiante sous atmosphère d'air.

5 (4) Le produit a ensuite calciné en température (500°C) pendant 6 heures. La montée en température utilisée a été de 1°C / mn.

10 Par mesures d'adsorption BET à l'azote, la surface spécifique mesurée pour le composé mésostructuré obtenu est de 919 m²/g et le volume poreux est de 0,96 ml /g. La taille des mésopores est quant à elle de 4 nm.

15 **Exemple 2 : Préparation d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 80:20**

20 De la même façon que dans l'exemple 1, on a tout d'abord préparé une dispersion aqueuse colloïdale (D), de colloïdes de CeO₂ cristallisés de diamètre d'environ 5 nm définie ci-dessus.

Préparation du composé mésostructuré SiO₂/CeO₂

25 (1) Dans un réacteur, à température ambiante, on a additionné 2 g de Pluronics P123 (copolymère POE₍₂₀₎-PPO₍₇₀₎-POE₍₂₀₎) en provenance de la société BASF et 58,1 g d'eau déminéralisée. On a ensuite ajouté 16,9 g d'une solution d'HCl à 2 moles / litre. Le mélange a été mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté téflonné. Le milieu ainsi obtenu a été maintenu à 37°C.

(2) On a additionné sous agitation et de manière instantanée 1,63 g de la dispersion colloïdale (D) précédemment préparée.

5 (3) 3,40 g de TEOS (tétra-éthyl ortho-silicate, MW= 208 g) ont ensuite été additionnés à débit constant en une heure à l'aide d'une pompe (pousse-seringue KDS).

Le rapport molaire (SiO₂/CeO₂) introduit est de 80:20

10 L'ensemble réactionnel a été mis sous agitation à température de 37°C pendant 20 heures. On a ensuite transféré la dispersion obtenue dans une enceinte fermée , puis on l'a mise à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

15 Le produit solide a été récupéré par centrifugation à 4500 tours par minute, puis lavé par un volume d'eau déminéralisée équivalent au volume initial de l'ensemble réactionnel.

Après séparation par centrifugation, le produit solide a été mis à sécher à température ambiante sous atmosphère d'air.

20 (4) Le produit a été ensuite calciné en température (500°C) pendant 6 heures. La montée en température utilisée a été de 1°C / mn.

25 Par mesures d'adsorption BET à l'azote, la surface spécifique mesurée pour le composé mésostructuré obtenu est de 1306 m²/g et le volume poreux est de 1 ml /g. La taille des mésopores est quant à elle de 4 nm.

30 Par microscopie électronique à transmission sur des échantillons soumis à une ultramicrotomie, on observe des mésostructures vésiculaires dont la structure dite en oignon (voir par exemple la figure 1) est caractéristique, et également des mésostructures à symétrie hexagonale (voir notamment la figure 2).

Dans le cas de réseau hexagonal de pores, la distance centre à centre des pores déterminée est de l'ordre de 12 nm, ce qui suggère une épaisseur des parois de l'ordre de 8 nm.

A haute résolution, on distingue des particules parfaitement cristallisées de CeO₂, insérés dans les parois de la structure mésoporeuse. Par analyse chimique localisée, on montre que ces particules de CeO₂ sont parfaitement dispersées dans les parois SiO₂.

10

Exemple 3 : Préparation d'un matériau mésostructuré silice/particules de cérium caractérisé par un rapport molaire silice/cérium de 50:50

15

De la même façon que dans l'exemple 1 et l'exemple 2, on a tout d'abord préparé une dispersion aqueuse colloïdale (D), de colloïdes de CeO₂ cristallisés de diamètre d'environ 5 nm définie ci-dessus.

20 **Préparation du composé mésostructuré SiO₂/CeO₂**

25

(1) Dans un réacteur , à température ambiante , on a additionné 2 g de Pluronics P123 (copolymère POE₍₂₀₎-PPO₍₇₀₎-POE₍₂₀₎) en provenance de la société BASF et 58,1 g d'eau déminéralisée. On a ensuite ajouté 16,9 g d'une solution d'HCl à 2 moles / litre. Le mélange a été mis sous agitation à l'aide d'un barreau aimantée teflonné. Le milieu ainsi obtenu a été maintenu à 37°C.

30

(2) On a additionné sous agitation et de manière instantanée 4 g de la dispersion colloïdale (D) précédemment préparée.

(3) 2,08 g de TEOS (tétra-éthyl ortho-silicate , MW= 208 g) ont ensuite été additionnés à débit constant en une heure à l'aide d'une pompe (pousse-seringue KDS).

5

Le rapport molaire (SiO₂/CeO₂) introduit est de 50:50

L'ensemble réactionnel a été mis sous agitation à température de 37°C pendant 20 heures. On a ensuite transféré la dispersion obtenue dans une enceinte fermée, puis on l'a mise à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

10

Le produit solide a été récupéré par centrifugation à 4500 tours par minute puis lavé par un volume d'eau déminéralisée équivalent au volume initial de l'ensemble réactionnel.

15

Après séparation par centrifugation, le produit solide a été mis à sécher à température ambiante sous atmosphère d'air.

20

(4) Le produit a été ensuite calciné en température (500°C) pendant 6 heures. La montée en température utilisée a été de 1°C / mn.

Par mesures d'adsorption BET à l'azote, la surface spécifique mesurée pour le composé mésosstructuré obtenu est de 534 m²/g et le volume poreux est de 0,37 ml /g. La taille des mésopores est quant à elle de 4 nm.

25

Par microscopie électronique à transmission sur des échantillons soumis à une ultramicrotomie, on observe une texture ordonnée du matériau (voir par exemple la figure 3).

Dans la structure mésoporeuse observée sur la figure 3, la distance centre à centre des pores déterminée est de l'ordre de 14 nm, ce qui suggère une épaisseur des parois de l'ordre de 10 nm.

A haute résolution, on distingue des particules parfaitement cristallisées de CeO₂, insérés dans les parois de la structure mésoporeuse. Par

analyse chimique localisée, on montre que ces particules de CeO₂ sont parfaitement dispersées dans les parois SiO₂.

5

Exemple 4 : Préparation d'un matériau mésostucturé silice/particules d'AlOOH caractérisé par un rapport molaire silice/aluminium de 91 : 9

10 **Etape 1 : Préparation d'une dispersion colloïdale aqueuse (D') de bohémite à 1,3 mole par litre en AlOOH.**

On a obtenu une dispersion aqueuse comprenant des colloïdes d'AlOOH cristallisés à l'aide des étapes suivantes :

15

- on a additionné, dans un bêcher contenant 957 ml d'eau déminéralisée, 43 ml d'acide nitrique 1M. On a mis ce mélange sous agitation. On a ensuite ajouté à la spatule 120 g de bohémite Condéa (qualité Plural 30120 à 87%) et on a maintenu le milieu sous agitation énergique pendant 30 minutes.
- on a alors centrifugé le milieu obtenu pendant 20 minutes à 4500 tours par minute, puis on a prélevé le surnageant par aspiration en prenant soin de ne pas entraîner les particules du culot.

20

25

Par cryo-microscopie, on a observé les particules présentes au sein de la dispersion colloïdale de bohémite ainsi obtenue. Il s'agit de particules anisotropiques caractérisées par une longueur moyenne de 50 à 100 nm et des diamètres transversaux moyens de l'ordre de 5 nm.

La dispersion (D') a été obtenue en ajustant la concentration de la dispersion colloïdale de bohémite précédemment réalisée à 1,3 mole par litre en AlOOH, par addition d'eau déminéralisée.

5

Etape 2 : Préparation du composé mésostructuré SiO₂/Al₂O₃

(1) Dans un réacteur, à température ambiante, on a additionné 10 g de Pluronics P123 (copolymère POE₍₂₀₎-PPO₍₇₀₎-POE₍₂₀₎) en provenance de la société BASF et 310 g d'eau déminéralisée. On a ensuite ajouté 84,5 g d'une solution d'HCl à 2 moles / litre. Le mélange a été mis sous agitation magnétique à 25°C.

15

(2) On a ensuite additionné, sous agitation et de manière instantanée, 6,85 ml de la dispersion colloïdale (D') de bohémite à 1,3 mole par litre en AlOOH préparée dans l'étape 1. Le milieu obtenu a alors été maintenu à 35°C.

20

(3) 1,91 g de TEOS (tétra-éthyl ortho-silicate, MW= 208 g) ont ensuite été additionnés à débit constant en une heure à l'aide d'une pompe (pousse-seringue KDS).

25

Le rapport molaire (SiO₂/CeO₂) introduit est de 91:9

L'ensemble réactionnel a été mis sous agitation à température de 35°C pendant 20 heures. On a ensuite transféré la dispersion obtenue dans une enceinte fermée, puis on l'a mise à l'étuve à 80°C pendant une nuit.

30

Le produit solide a été récupéré par centrifugation à 4500 tours par minute pendant 10 minutes, puis a été lavé par un volume d'eau déminéralisée équivalent au volume initial de l'ensemble réactionnel.

Après séparation par centrifugation, le produit solide a été mis à sécher à température ambiante sous atmosphère d'air.

5 (4) Le produit a ensuite été calciné en température (500°C) pendant 6 heures. La montée en température utilisée a été de 1°C / minute.

10 Par mesures d'adsorption BET à l'azote, la surface spécifique mesurée pour le composé mésostructuré obtenu est de 1140 m²/g et le volume poreux est de 1,27 cm³/g. La taille des mésopores est quant à elle de 5 nm.

REVENDICATIONS

1. Matériaux mésoporeux ordonné, ou mésostructuré, thermiquement stable, comprenant une phase minérale au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimension nanométrique au moins partiellement 5 cristallines, le taux de cristallinité global dudit matériau mésostructuré ou mésoporeux ordonné étant au moins de 10% en volume.

2. Matériaux mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau présente, au moins localement, une ou plusieurs mésostructure(s) choisie(s) parmi :

10 - les mésostructures mésoporeuses de symétrie hexagonale tridimensionnelle P63/mmc, de symétrie hexagonale bidimensionnelle, de symétrie cubique tridimensionnelle Ia3d, Im3m ou Pn3m ; ou
- les mésostructures de type vésiculaires ou lamellaires.

3. Matériaux mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la 15 revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que lesdites particules de dimension nanométrique sont des particules de morphologie sphérique ou anisotrope dont au moins 50% de la population possède un diamètre moyen compris entre 1 et 10 nm, la répartition granulométrique desdites particules étant monodisperse.

20 4. Matériaux mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendication 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites particules de dimension nanométrique sont des particules fortement anisotropiques, de type bâtonnets, dont au moins 50% de la population possède un diamètre transversal moyen compris entre 1 et 10 nm et une longueur moyenne ne dépassant pas 100 nm, la répartition granulométrique desdites particules étant monodisperse..

25 5. Matériaux mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que lesdites

particules de dimension nanométrique sont des particules présentant un taux de cristallinité de 30 à 100% en volume.

6. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que lesdites 5 particules de dimension nanométrique sont des particules à base d'un ou de plusieurs oxyde(s), hydroxyde(s) ou oxyhydroxyde(s) d'un métal ou de métaux choisi(s) parmi le cérium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'yttrium, les métaux de transitions et les lanthanides.

7. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon 10 l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdites particules de dimension nanométrique sont des particules à base d'au moins un composé choisis parmi l'oxyde de cérium CeO₂, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de titane TiO₂, l'alumine Al₂O₃, l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH), l'oxyde de lanthane La₂O₃, ou l'oxyde de fer Fe₃O₄.

15 8. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ladite matrice minérale est une matrice, amorphe à partiellement cristalline, constituée de façon préférentielle de silice, d'alumine, ou de silicate d'un ou de plusieurs métaux.

20 9. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les particules de dimension nanométriques et la phase minérale liante intégrant ces particules sont de natures chimiques différentes.

25 10. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'une partie au moins des particules de dimension nanométrique dispersées au sein de la phase minérale liante est en contact avec les parties poreuses constituant l'espace interne du matériau.

11. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le rapport molaire phase minérale liante/particules de dimension nanométrique est compris entre 20:80 et 99,5:0,5.

5 12. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 11, caractérisé en ce que le rapport molaire phase minérale liante/particules de dimension nanométrique est compris entre 40:60 et 95:5.

10 13. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'épaisseur globale des parois de la structure mésoporeuse, qui intègrent les particules est comprise entre 4 et 10 nm.

14. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit matériau présente une surface spécifique comprise entre 400 et 1500 m²/g.

15 15. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré comprenant une phase minérale au sein de laquelle sont dispersées des particules de dimension nanométrique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- (1) réaliser un milieu initial comprenant un agent texturant ;
- 20 (2) ajouter audit milieu une dispersion colloïdale de particules de dimension nanométrique ;
- (3) former, par ajout d'un précurseur minéral dans le milieu, une phase minérale présentant une mésostructure organisée, ladite phase minérale intégrant, au sein des parois de cette structure, lesdites particules de dimension nanométrique ; et
- 25 (4) éliminer l'agent structurant.

16. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 15, caractérisé en ce que le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu aqueux.

17. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu hydro-alcoolique, de préférence un milieu eau/éthanol.

18. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que le milieu initial formé lors de l'étape (1) est un milieu non aqueux, de préférence un milieu chloroforme ou tétrahydrofurane

19. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le pH dudit milieu initial est inférieur à 4.

20. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le procédé est conduit en milieu aqueux ou hydro-alcoolique et en ce que l'agent texturant mis en œuvre est un tensioactif non ionique de type copolymère séquencé, choisi de préférence parmi les copolymères tribloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) ou les poly(oxyde d'éthylène) greffés.

21. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que le procédé est conduit en milieu non aqueux, de préférence en milieu tétrahydrofurane, et en ce que l'agent texturant mis en œuvre est un copolymère séquencé poly(oxyde d'éthylène)-poly(isoprène).

22. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 21,

caractérisé en ce que la dispersion colloïdale introduite lors de l'étape (2) dudit procédé consiste en une suspension stable comprenant des particules colloïdales dont au moins 50% de la population possède un diamètre hydrodynamique compris entre 1 et 15 nm, la répartition granulométrique 5 desdites particules colloïdales étant monodisperse.

23. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, caractérisé en ce que les particules colloïdales de la dispersion colloïdale introduite lors de l'étape (2) sont des particules à base d'un ou de plusieurs 10 oxyde(s), hydroxyde(s) ou oxyhydroxyde(s) d'un métal ou de métaux choisi(s) parmi le cérium, le zirconium, le titane, l'aluminium, l'yttrium, les métaux de transition et les lanthanides, et de préférence des particules à base d'au moins un composé choisi parmi l'oxyde de cérium CeO₂, l'oxyde de zirconium ZrO₂, l'oxyde de titane TiO₂, l'alumine Al₂O₃, l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH), 15 l'oxyde de lanthane Ln₂O₃, ou l'oxyde de fer Fe₃O₄.

24. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 23, caractérisé en ce que la concentration en particules dans les suspensions introduites lors de l'étape (2) est supérieure à 1M.

20 25. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que la surface des particules colloïdales de la dispersion colloïdale introduite lors de l'étape (2) est modifiée par un traitement acide.

25 26. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 25, caractérisé en ce que la phase minérale liante formée suite à l'ajout du précurseur minéral de l'étape (3) est constituée de silice, d'alumine ou d'aluminosilicate.

27. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 26, caractérisé en ce que le précurseur minéral introduit au milieu lors de l'étape (3) est un silicate ou un alcoxyde.

28. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 27 caractérisé en ce que le procédé est conduit à une température comprise entre 20°C et 90°C, et de façon particulièrement préférée entre 20°C et 35°C.

29. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 28 caractérisé en ce que l'étape (3) d'addition du précurseur minéral est suivie d'un stade de mûrissement dont la durée est préféablement de l'ordre de quelques heures.

30. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 29 caractérisé en ce que l'étape (4) d'élimination de l'agent texturant est réalisée par un traitement thermique ou par un entraînement par un solvant.

31. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 30, caractérisé en ce que le solide mésostructuré obtenu est en outre soumis à un traitement thermique, notamment à une calcination.

32. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon la revendication 31, caractérisé en ce que le traitement thermique induit une modification de la structure chimique de la phase minérale liante.

33. Procédé de préparation d'un matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré selon l'une quelconque des revendications 15 à 32, caractérisé en ce que le matériau à l'issu de l'étape (4) et d'une éventuelle

étape de traitement thermique est en outre soumis à une attaque chimique partielle de la phase minérale.

34. Matériau mésoporeux ordonné ou mésostructuré comprenant au sein de ses parties poreuses un agent texturant, susceptible
5 d'être obtenu à l'issu de l'étape (3) d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 33.

1/3



FIG.1

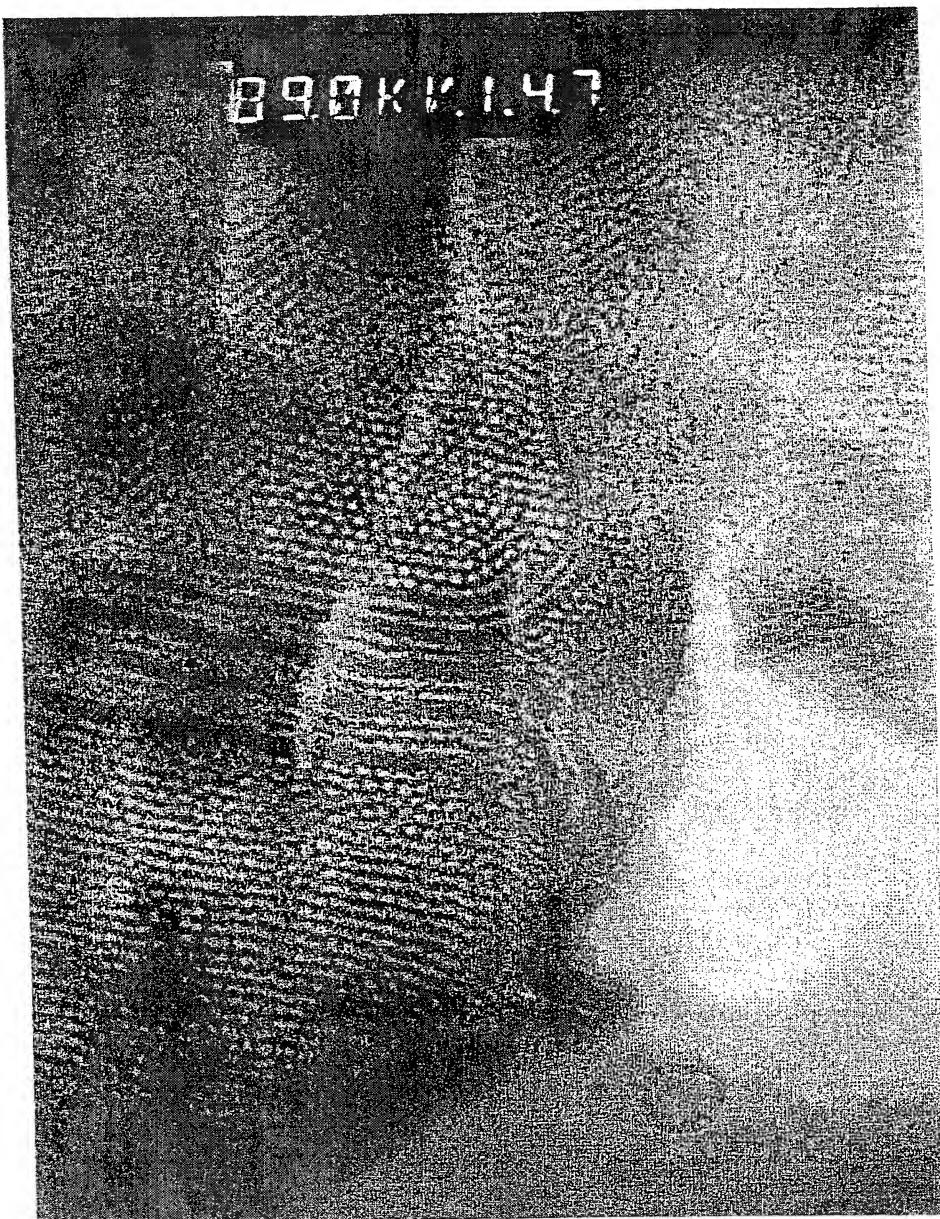


FIG.2

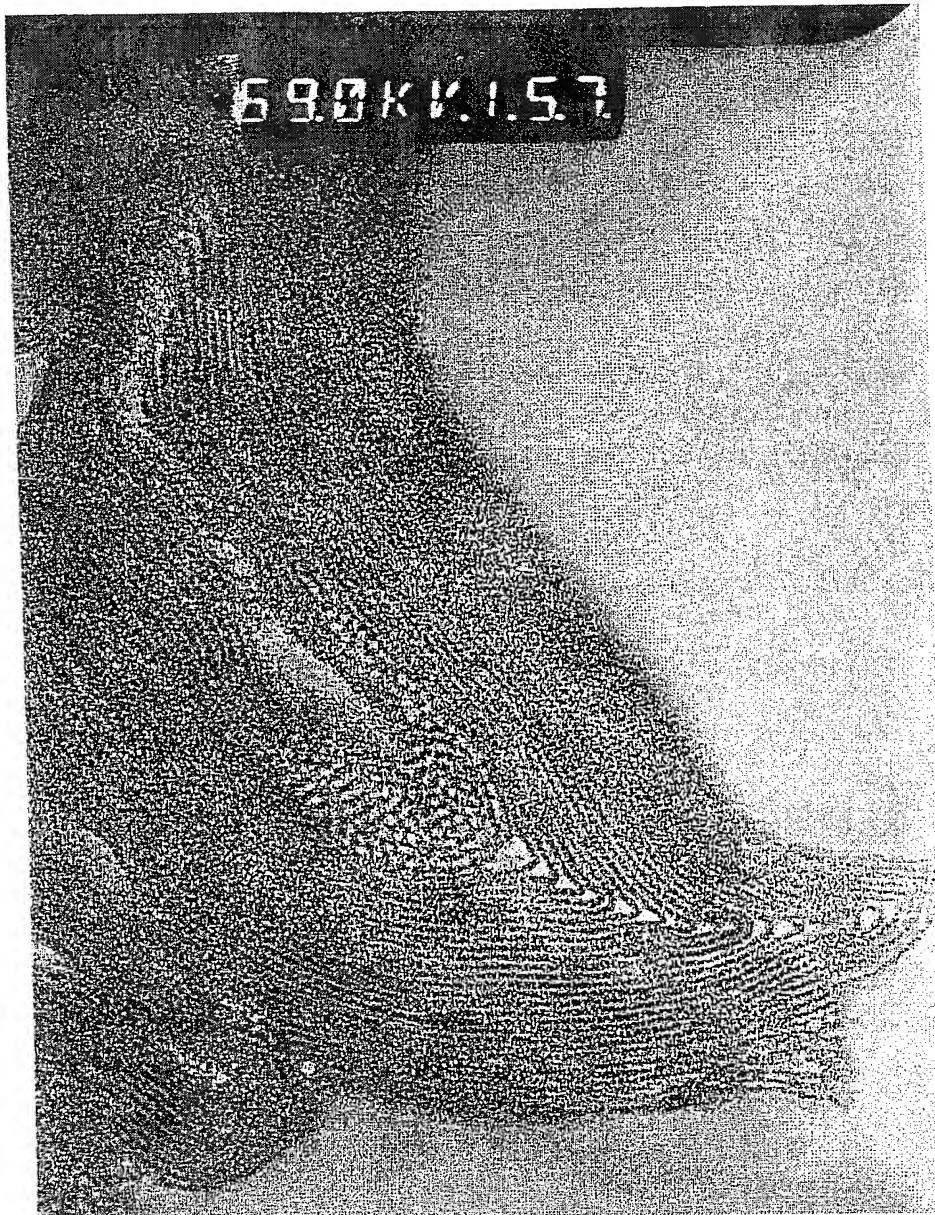


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'ional Application No
PCT/FR 00/03060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIN-SEUNG JUNG ET AL: "Preparation and characterization of Ni nanoparticles in an MCM mesoporous material" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 1 JULY 1999, ELSEVIER, USA, vol. 34, no. 9, pages 1353-1360, XP000921196 ISSN: 0025-5408 the whole document ----	1,2, 8-10,12, 13
A	----- -----	3-5,11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2000

Date of mailing of the international search report

22/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/03060

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HUIJUAN ZHOU ET AL: "Synthesis and structure of indium oxide nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, APRIL 1999, ELSEVIER, USA, vol. 34, no. 6, pages 845-849, XP000921101 ISSN: 0025-5408 the whole document ---	1,8-10, 13
A		2-5,11
X	HIRAI T ET AL: "Size-selective incorporation of CdS nanoparticles into mesoporous silica" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 27 MAY 1999, ACS, USA, vol. 103, no. 21, pages 4228-4230, XP000921207 ISSN: 1089-5647	1,2, 8-10,12, 13
A	the whole document ---	3-5,11
X	KOEHN R ET AL: "Iron (III) oxide within mesoporous MCM-48 silica phases: synthesis and characterization" PROCEEDINGS OF THE 1998 MRS FALL MEETING - SYMPOSIUM ON SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS II; BOSTON, MA, USA NOV 30-DEC 4 1998, vol. 547, 30 November 1998 (1998-11-30), pages 81-86, XP000921383 Mater Res Soc Symp Proc; Materials Research Society Symposium - Proceedings 1999 Materials Research Society, Warrendale, PA, USA the whole document ---	1,2,5,6, 8-10,12
A		3,4,11, 13
X	SASAKI MAKOTO ET AL: "Novel templating fabrication of nano-structured Pt clusters and wires in the ordered cylindrical mesopores of FSM-16 and their unique properties in catalysis and magnetism" PROCEEDINGS OF THE 1997 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS, ZMPC; TOKYO, JPN AUG 24-27 1997, vol. 21, no. 4-6, 24 August 1997 (1997-08-24), pages 597-606, XP002141175 Microporous Mesoporous Mater; Microporous and Mesoporous Materials May 1998 Elsevier Sci B.V., Amsterdam, Netherlands the whole document ---	1,2, 8-10,12, 13
A		3-5,11
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/03060

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199951 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 1999-591552 XP002141177 & CN 1 225 898 A (SOLID-STATE INST CHINESE ACAD SCI), 18 August 1999 (1999-08-18) abstract ----	1,3,9, 10,13
A		4,5,8
X	WEIPING CAI ET AL: "Luminescence of aggregated and dispersed nanosized cerium doped silica particles" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 15 NOV. 1999, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, USA, vol. 18, no. 22, pages 1849-1851, XP000869127 ISSN: 0261-8028 the whole document ----	1,8
X	WHILTON N T ET AL: "Organized functionalization of mesoporous silica supports using prefabricated metal-polymer modules" ADVANCED MATERIALS, 2 AUG. 1999, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, GERMANY, vol. 11, no. 12, pages 1014-1018, XP002141176 ISSN: 0935-9648 the whole document ----	1,8
A	M WARK ET AL.: "Tailored synthesis, characterization and properties of ZnO, CdO and SnO ₂ nano particles in zeolitic hosts" ZEOLITES, vol. 97, 1995, pages 205-212, XP000921298 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING., US ISSN: 0144-2449 the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1225898 A	18-08-1999	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demai internationale No
PCT/FR 00/03060

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01B37/00 C01B37/02 C01B33/38		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JIN-SEUNG JUNG ET AL: "Preparation and characterization of Ni nanoparticles in an MCM mesoporous material" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, 1 JULY 1999, ELSEVIER, USA, vol. 34, no. 9, pages 1353-1360, XP000921196 ISSN: 0025-5408 le document en entier ----	1,2, 8-10,12, 13
A	----- -/-	3-5,11
<input checked="" type="checkbox"/>	Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition, ou tous autres moyens		*&* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 décembre 2000	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/12/2000	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Rigondaud, B	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 00/03060

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HUIJUAN ZHOU ET AL: "Synthesis and structure of indium oxide nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, APRIL 1999, ELSEVIER, USA, vol. 34, no. 6, pages 845-849, XP000921101 ISSN: 0025-5408 le document en entier ---	1,8-10, 13
A		2-5,11
X	HIRAI T ET AL: "Size-selective incorporation of CdS nanoparticles into mesoporous silica" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 27 MAY 1999, ACS, USA, vol. 103, no. 21, pages 4228-4230, XP000921207 ISSN: 1089-5647	1,2, 8-10,12, 13
A	le document en entier ---	3-5,11
X	KOEHN R ET AL: "Iron (III) oxide within mesoporous MCM-48 silica phases: synthesis and characterization" PROCEEDINGS OF THE 1998 MRS FALL MEETING - SYMPOSIUM ON SOLID-STATE CHEMISTRY OF INORGANIC MATERIALS II; BOSTON, MA, USA NOV 30-DEC 4 1998, vol. 547, 30 novembre 1998 (1998-11-30), pages 81-86, XP000921383 Mater Res Soc Symp Proc; Materials Research Society Symposium - Proceedings 1999 Materials Research Society, Warrendale, PA, USA	1,2,5,6, 8-10,12
A	le document en entier ---	3,4,11, 13
X	SASAKI MAKOTO ET AL: "Novel templating fabrication of nano-structured Pt clusters and wires in the ordered cylindrical mesopores of FSM-16 and their unique properties in catalysis and magnetism" PROCEEDINGS OF THE 1997 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS, ZMPC; TOKYO, JPN AUG 24-27 1997, vol. 21, no. 4-6, 24 août 1997 (1997-08-24), pages 597-606, XP002141175 Microporous Mesoporous Mater; Microporous and Mesoporous Materials May 1998 Elsevier Sci B.V., Amsterdam, Netherlands	1,2, 8-10,12, 13
A	le document en entier ---	3-5,11
		-/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar	internationale No
PCT/FR 00/03060	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199951 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E32, AN 1999-591552 XP002141177 & CN 1 225 898 A (SOLID-STATE INST CHINESE ACAD SCI), 18 août 1999 (1999-08-18) abrégé ----	1,3,9, 10,13
A		4,5,8
X	WEIPING CAI ET AL: "Luminescence of aggregated and dispersed nanosized cerium doped silica particles" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 15 NOV. 1999, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, USA, vol. 18, no. 22, pages 1849-1851, XP000869127 ISSN: 0261-8028 le document en entier ----	1,8
X	WHILTON N T ET AL: "Organized functionalization of mesoporous silica supports using prefabricated metal-polymer modules" ADVANCED MATERIALS, 2 AUG. 1999, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, GERMANY, vol. 11, no. 12, pages 1014-1018, XP002141176 ISSN: 0935-9648 le document en entier ----	1,8
A	M WARK ET AL.: "Tailored synthesis, characterization and properties of ZnO, CdO and SnO ₂ nano particles in zeolitic hosts" ZEOLITES., vol. 97, 1995, pages 205-212, XP000921298 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING., US ISSN: 0144-2449 le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/03060

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 1225898 A	18-08-1999	AUCUN	-----